



TITLE:

均一系増感爆發反應に就て

AUTHOR(S):

中山, 龍夫

---

CITATION:

中山, 龍夫. 均一系増感爆發反應に就て. 物理化學の進歩 1939, 13(1): 1-11

ISSUE DATE:

1939-02

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46171>

RIGHT:

## 均一系増感爆發反應に就て

中山 龍 夫

## 緒 言

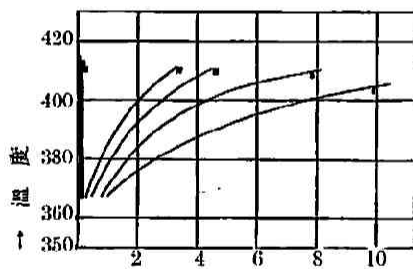
$H_2$ , CO は氣體燃料の燃焼の中間生成物として生ずる故にその爆發の研究は特殊の地位を占むるものであり、之等に対して極少量物の觸媒作用は爆發の機構に一光明を與ふる故に、興味ある事である。本紹介に於ては、 $H_2$  の  $NO_2$  に依る増感爆發、CO の  $H_2$  に依る増感爆發の機構につき述べる。

〔A〕  $NO_2$  に依る  $H_2$  の増感爆發反應

## 〔I〕 實 驗

$NO_2$  に依る  $H_2$ - $O_2$  系の觸媒作用は最初 Dixon に依り發見され Hinshelwood, Norrish, von Elbe 並に Lewis 等に依り詳細に研究されたる所にして、 $NO_2$  が  $H_2$ - $O_2$  系の連鎖反應に於て如何なる地位を占む可きかに就き種々の見方がなされてゐる。反應機構を決定すべき實驗根據としては、爆發に必要な  $NO_2$  の限界濃度、爆發の上及び下限界、誘導期間、光の効果等より論ぜられてゐる。實驗結果を綜合すれば大體次の通りである。

(i) 爆發に必要な  $NO_2$  の濃度には上並に下限界濃度が存在する。第一圖にその一例を示す。



→  $NO_2$  の分壓 mmHg

- I 100mm $H_2$ +50mm $O_2$
- II 200mm $H_2$ +100mm $O_2$
- III 300mm $H_2$ +150mm $O_2$
- IV 400mm $H_2$ +200mm $O_2$

第 一 圖

。圖中左方の垂直線四本は各々異なる全壓に対する下限界を、右方四本の曲線は上限界を示す。

(ii) 全壓の増加につれて下限界濃度は上昇し、上限界濃度は低下す。即ち爆發に要する  $NO_2$  の濃度の範囲はせまくなる。

(iii)  $NO_2$  の爆發の上限界に対する影響は少にして、下限界に対して大である。

(iv) 發火温度は  $NO_2$  に依り著しく低下さるるも、光の照射による該温度への影響は小である。

(v) 上限界濃度は高温に於て全壓による影響は甚大にして、反應容器の表面の性質による影響は僅かである。

(vi) 光の照射により誘導期間は極めて短くなり(一秒以内に)緩徐反應に於る反應速度は著しく増加する。

以上より爆發は連鎖機構で起鎖反應は  $NO_2$  に依るものであり、氣相に於て連鎖運搬者は  $NO_2$  との反應で中斷され且つ又容器表面で中斷されると思はれる。

## 〔II〕 反 應 機 構

## (a) Hinshelwood の反應機構

Hinshelwood は最初<sup>1)</sup>  $NO_2 + H_2 \rightarrow H_2O_2^*$  が起鎖反應で  $H_2O_2^*$  が連鎖を傳搬すると考へたるも、後<sup>2)</sup> 改めて起鎖反應の性質は正確に判明するを要せずと考へ、次の如き反應機構を提出

してゐる。

$$\left\{ \begin{array}{l} X \text{ (最初に形成される) 速度 } F \\ X + NO_2 = Y + ? \text{ 速度恒数 } k_1 \\ Y + H_2 = aX + ? \text{ 速度恒数 } k_2 \\ Y + NO_2 \rightarrow \text{連鎖破壊} \text{ 速度恒数 } k_3 \\ X \text{ 器壁, 氣相に於る反応による消滅, 之等の反応速度 } [X] \end{array} \right.$$

反応速度は  $[X]$  に比例し、次の如くなる。

$$[X] = \frac{F}{f + k_1[NO_2] - \frac{ak_1k_2[H_2][NO_2]}{k_3[H_2] + k_3[NO_2]}}$$

分母に於る負の項が正の項の値に近づいた時が  $[X]$  即ち反応速度が無限大になる。換言すれば次式の時が爆発限界に相當するのである。

$$\{k_1[NO_2] + k_3[H_2]\} + k_1k_2[NO_2]F > (a-1)k_1k_2[H_2][NO_2]$$

かかる簡單なる説明にて  $NO_2$  の上並に下限界濃度の存在を説明し、 $H_2$  の量の増加につれ爆発の抑制に  $NO_2$  の多量要する事を説明し得。

$\log P$  ( $P$  は爆発の上限界壓) と  $\frac{1}{T}$  との關係は直線的で、その傾斜より Arrhenius 式を用ひ計算せる活性化熱は 45000 cal にして、かかる大なる値は此の連鎖が單なる物質連鎖ならざる事を示すものであると述べてゐる。

この機構に對し Norrish<sup>9)</sup> は爆発限界外の緩徐反應に關し何の説明もなく、反應容器の表面積の増加により爆発の代りに急激反應の起る事及び高温に於て全壓による  $NO_2$  の下限界濃度の變化せざる事を説明出来ぬと指摘してゐる。

#### (b) von Elbe & B. Lewis<sup>10)</sup> の反應機構

兩氏は  $NO_2$  の上及び下限界濃度に就き次の如く考察してゐる。

酸素原子が衝突或は解離により  $NO_2$  より生じ、是れより次の(1)の反應により連鎖の分枝する事は、(2)の反應が(1)の  $10^2 \sim 10^4$  倍の速度を有し(1)の反應を制壓する故に考へられない。



従つて  $NO_2$  は連鎖の分枝と破壊に關係するのみで起鎖反應には無關係であると思はれる。即ち Hinshelwood と同じ考へ方である。

次に連鎖分枝反應につき考ふるに、 $H_2-O_2$  系に於ては  $H + O_2 = OH + O$  なるも、今の場合にては  $H + O_2 + M = HO_2 + M$  に制壓される故にあまり重要でない。従つて  $NO_2$  と前記の  $X$  に相當する連鎖運搬者との反應により連鎖は分枝すると考へねばならぬ。

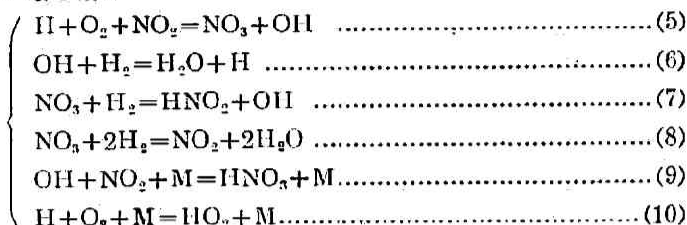
$X$  に就ては  $O, OH, HIO_2, H$  の4つが考へらるるも  $O$  は上記の理由により不可である。 $OH$  は  $NO_2$  との反應が熱力學的に制限さるる故に、 $H$  と  $HIO_2$  とが可能である。 $NO_2$  を含む分枝の形式は理論的に次の2つの形式をとる。



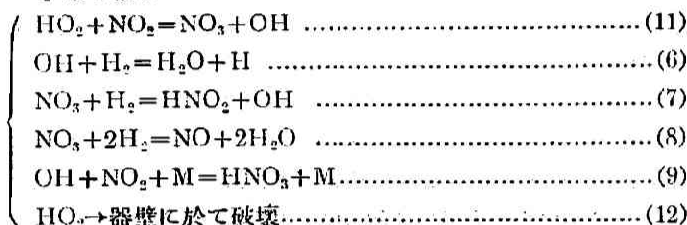
(3)より導かれた反應機構はよく實驗と一致するも(4)はあてはまらぬ。従つて反應機構は次の

如く書かれる。

(I) X が II なる場合



(II) X が HO<sub>2</sub> なる場合



(I) より NO<sub>2</sub> の上並に下限界濃度を算出すれば次の如くなる。

$$[\text{NO}_2]_{\text{F 下限界濃度}} = \frac{k_6 k_{10} [\text{H}_2][\text{M}]}{\frac{k_5 k_6 k_7}{k_8} - k_9 k_{10} [\text{M}]^2} \quad \dots\dots\dots (a)$$

$$[\text{NO}_2]_{\text{上 上限界濃度}} = \frac{k_6 k_7}{k_8 k_9} \frac{1}{[\text{M}]} - \frac{k_{10} [\text{M}]}{k_5} \quad \dots\dots\dots (b)$$

(II) より,

$$[\text{NO}_2]_{\text{F 下限界濃度}} = \frac{k_6 k_{12}}{k_8 k_7 k_{11} - k_9 k_{12}} \frac{[\text{H}_2]}{[\text{M}]} \quad \dots\dots\dots (c)$$

$$[\text{NO}_2]_{\text{上 上限界濃度}} = \frac{k_6 k_7}{k_8 k_9} \frac{1}{[\text{M}]} - \frac{k_{12}}{k_{11} [\text{M}]} \quad \dots\dots\dots (d)$$

高温に於ては (I) の機構が、低温に於ては (II) の機構が起るとして (b), (d), の負の項が小であるとすれば、この2組はよく実験と一致する。温度の上昇と共にこの2つの機構は重積してゆく。集成せる機構に對しての取扱ひは複雑である。結果は温度の上昇につれて下限界濃度の全壓による影響の増大する事を示すのみである。上限界濃度が全壓に逆比例し、器壁の性質に無關係なる事及び (b), (d) 式の正の項に於る [M] が酸素及び他の不働氣體の濃度を示すと考えれば、酸素及び他の不働氣體の増加により上限界濃度の低下する事は明かである。温度の上並に下限界濃度に對する影響は上式より明かである。即ち (6), (7) の反應の活性化エネルギーは (8), (9) のそれより遙かに大なる故上限界濃度は温度と共に増加する、(10), (12) の反應の活性化エネルギーは僅少なる故下限界濃度は温度の上昇と共に低下する。

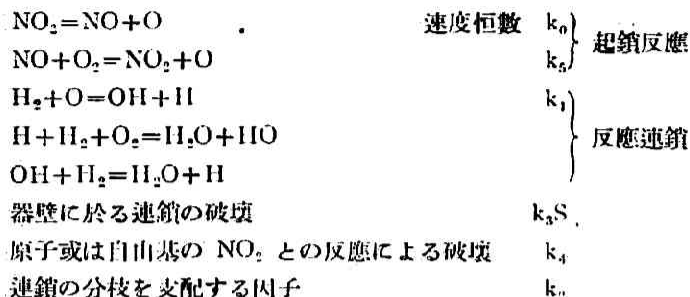
かくの如く酸素原子による機構を排し NO<sub>3</sub>, H, OH, HO<sub>2</sub> による機構を提出したるも、これに對し最近 Norrish<sup>(4)</sup> は必しも酸素原子をふくむ機構の排除さる可きでない事を主張してゐる。

#### (c) Norrish の反應機構

光化學反應より酸素原子による起鎖反應を可能とし、反應速度と NO<sub>2</sub> の濃度の關係につき

考察し、次いで誘導期間の方面より之を考察してゐる。

最初<sup>3)</sup>、熱及び光分解により酸素原子を生ずると考へると以下の如き機構となる。



これより反應速度を計算すれば

$$w = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = \frac{k_0 k_1 [\text{NO}_2][\text{H}_2]}{\{k_3 S + k_4 [\text{NO}_2] - k_2\} \{k_4 [\text{NO}_2] + k_1 [\text{H}_2]\}}$$

$w$  がある限界値に達した時に爆発がおけると假定すれば、次の3つの場合が考へられる。

(i) 最大の反應速度を示すも爆発燃焼は起らぬ。此の最大の速度は  $k_0$  の増加と共に増加し、光で強く影響さるも  $\text{NO}_2$  の影響の限界は光で不變である。

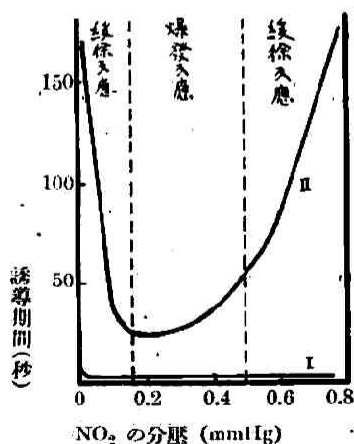
(ii)  $k_2 < k_3 S + k_4 [\text{NO}_2]$  なる時、 $\text{NO}_2$  の上並に下限界濃度が存在する。これは Hinshelwood と同じものである。

(iii)  $k_2 > k_3 S + k_4 [\text{NO}_2]$  なる時、高温で  $\text{NO}_2$  の上限界濃度のみが存在する。

以上の見地よりすれば燃焼は、熱が傳導して去る速さ以上に發生する場合に於て起るものである。

更に誘導期間<sup>4)</sup>に就き次の實驗結果に基き考察を加へてゐる。

(i) 熱並に光化學反應に於て誘導期間と  $\text{NO}_2$  の濃度との關係は第二圖に示す如く  $\text{NO}_2$  の



$\text{NO}_2$  の分壓 (mmHg)

I 光反應 (全壓 151 mmHg, 組成  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ )  
 II 熱反應 (温度  $357^\circ\text{C}$ )

第二圖

緩徐反應と爆発反應の兩域にわたり連続的な變化關係を示してゐる。故に熱並に光化學反應に於て緩徐反應と爆発反應は同類の發生形式を有すると思はれる。

(ii) 誘導期間内に生ずる連鎖の数が或る限界値以下の時は緩徐反應となり、以上の時は連鎖の数は急激に増加し遂に爆発すると考ふれば、起鎖反應は  $\text{NO}_2$  に依るものであり、光の照射により誘導期間が極端に短縮される事も容易に理解出来る。

(iii) 熱による緩徐反應の速度は  $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$  の解離度とよく一致す。又この速度は光により著しく増加する。

以上よりして次の如く假定する。

(i) 連鎖は酸素原子より始り、 $\text{H}_2$  と反應す。

(ii) 連鎖は  $\text{NO}_2$  との適當な衝突及び器壁に於る反應で中斷される。

(iii) 連鎖はその連鎖反應を中止する事なしに  $\text{NO}_2$  と種々の型の衝突により酸素原子を生じ、これが他の連鎖を開始するならば net branching となる。

(iv) 酸素原子は  $\text{NO}_2$  による第一過程で生じ、又 (iii) による分枝機構で生ずる。生じた酸素原子は  $\text{NO}_2$  又は  $\text{H}_2$  との反応で氣相に於て、又器壁に吸着されて消滅する。これを式で示せば次の如くなる。



各瞬間に於て平衡が成立すると假定すれば、次式が成立す。

$$[\text{O}] = \frac{k_a[\text{NO}_2] + an[\text{NO}_2]}{k_b[\text{NO}_2] + k_c[\text{H}_2] + k_d}$$

$n$  は活性中心の濃度、 $an[\text{NO}_2]$  は分枝反応により生ずる酸素原子の成生速度。

一方連鎖の生成速度は次式で示される。

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= k_c[\text{NO}_2][\text{O}] - \beta n[\text{NO}_2] - \gamma n \\ &= \frac{k_a k_c [\text{H}_2][\text{NO}_2]}{k_b[\text{NO}_2] + k_c[\text{H}_2] + k_d} + \left\{ \frac{a k_c [\text{H}_2][\text{NO}_2]}{k_b[\text{NO}_2] + k_c[\text{H}_2] + k_d} \right. \\ &\quad \left. - \beta[\text{NO}_2] - \gamma \right\} n \dots\dots\dots (I) \\ &= \theta + \phi n \end{aligned}$$

とおく、 $\beta n[\text{NO}_2]$  は  $\text{NO}_2$  による、 $\gamma n$  は器壁による、連鎖の中絶を示す。

(i), (ii) の実験事実より、緩徐並に燃焼反応は同一機構の下に開始され、誘導期間中の分枝有効係数は常に零より大であるが、これに抱らず活性中心の数が無限大に増加せぬ事は活性中心の数  $n$  が非常に大になれば  $n^2$  に比例する脱活性の新しい再結合の反応を生ずる故である。

今  $\theta$  を第一過程による連鎖の生成速度、 $\phi$  を分枝有効係数、 $\delta$  を脱活性の再結合を支配する因子とす。

$$\frac{dn}{dt} = \theta + \phi n - \delta n^2 \dots\dots\dots (II)^{2)}$$

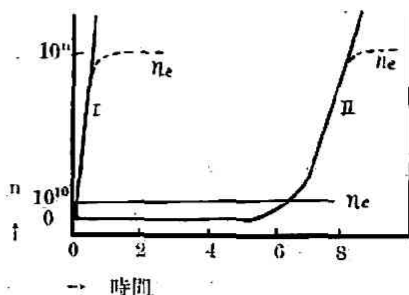
誘導期間はこれを解いて得、但し  $\delta n^2$  の項は  $n$  が少なる故無視し得。

$$t = \frac{1}{\phi} \log \left\{ 1 + \frac{n\phi}{\theta} \right\}$$

適當に  $\phi$ ,  $\theta$  を代入すればよく実験結果と一致せる曲線を得。 $\frac{n\phi}{\theta}$  が 1 より小の時は  $t$  と  $n$  は直線関係であり  $\frac{n\phi}{\theta}$  が 1 より大の時は誘導期間の最後に於て  $n$  は  $t$  と共に指數函数的に増大する。前記せる活性中心の限界濃度を  $n_c$  とすれば、 $n_c$  を越すと  $n$  は極めて大となる。即ち  $n_c$  は第三圖に示す如く直線部と指數曲線の屈曲點にあたる。 $n_c$  までの時間が誘導期間で  $\tau$  とすれば次式で示される。

$$\tau = \frac{1}{\phi} \log \left\{ 1 + \frac{n_c \phi}{\theta} \right\} \dots\dots\dots (III)$$

更に  $n$  は増加して或る平衡値  $n_c$  に達す。この場合は  $\delta n^2$  の項は無視出来ぬ。 $n_c$  は  $\frac{dn}{dt} = 0$  として



I 光反応 II 熱反応

解けば次の如くなる。

$$n_e = \frac{\phi + \sqrt{4\delta\theta + \phi^2}}{2\delta}$$

$$\approx \frac{\phi}{\delta} \quad (\text{但し } \delta\theta \ll \phi \text{ とす})$$

この式に従へば、燃焼反応は反応系中のある點に於て  $\phi$  の限界値に達せし時に起る事になる。何故ならば  $\phi$  は反応系中の各點に於て異つた値を有す故である。(其の點の器壁への距離が各々異つて居る等) 故に或る點では  $\phi$  最大値即ち  $n_e$  の値に達してゐる點もあるわけで、この點は爆發を起して居る事になる。この反應が充分に強く、この筒所の熱の發生が傳導により逃げ去るより速かなれば反應は斷熱的で、その點より爆發が廣がる。又  $\phi$  は  $[\text{NO}_2]$  の函數なる故に  $[\text{NO}_2]$  に2つの限界がある事實より  $\phi$  は  $[\text{NO}_2]$  の2次の函數として得らる可きである。これは (II) 式に於て連鎖の生成の初期に關係小なる  $\delta n^2$  を無視し (I) と比較すれば容易に示される所である。即ち

$$\theta = \frac{k_a k_c [\text{H}_2] [\text{NO}_2]}{k_d [\text{NO}_2] + k_c [\text{H}_2] + k_d}$$

$$\phi = \frac{\alpha k_a [\text{H}_2] [\text{NO}_2]}{k_d [\text{NO}_2] + k_c [\text{H}_2] + k_d} - \beta [\text{NO}_2] - \gamma$$

である。もし  $\gamma$  が  $\beta [\text{NO}_2]$  に比し無視出来るとすれば、(III) に代入して誘導期間を次の如く算出出来る。

$$\tau = \frac{[\text{NO}_2] + k_e}{\beta [\text{NO}_2] \{k_f - [\text{NO}_2]\}} \log \left\{ 1 + \frac{\beta n_e \{k_f - [\text{NO}_2]\}}{k_a k_c [\text{H}_2]} \right\}$$

ここに

$$k_e = \frac{k_c [\text{H}_2] + k_d}{k_b} \quad k_f = \frac{\alpha k_d [\text{H}_2] - \beta k_c [\text{H}_2] - \beta k_d}{k_b}$$

適當に常数をあてはめれば、よく實驗と一致せる曲線を得。曲線は  $\text{NO}_2$  の下限界濃度は示さない。但しここに云ふ限界濃度は  $\text{NO}_2$  がこの限界以下では觸媒作用が全くない事の意である。 $\gamma$  の項を前に無視した故で、この項を導入すれば全曲線は形を變へずに收縮する事になり、下限界濃度が導き出される。實驗値よりして  $\gamma$  による影響は少で器壁の影響は  $k_a$  を通して作用せる事が結論出来る。

尙起鎖反應に於て、光反應では  $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$  で示されるが、熱反應では  $\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}$  なる反應が代りに入つて来る故 (I) 式以下に於て  $k_a [\text{NO}_2]$  は  $k_a [\text{NO}_2]^2$  となるも適當に  $\phi$  を置換すれば前式と一致する。

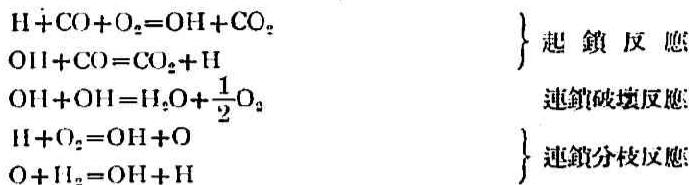
## [B] $\text{H}_2$ に依る CO の増威爆發反應

### (I) 緒 言

Garner<sup>9)</sup> 一派の CO の焰に關する廣汎な研究によれば、極めて僅小の  $\text{H}_2$  の存在により反應機構が一變するものである事を示す。即ち  $\text{H}_2$  の附加により焰の傳播は一層速かとなり、焰の輻射の強度と傳播速度との關係は、 $\text{H}_2$  の濃度が 0.03% に達すれば激變し、輻射の強度は急激に弱まる。然し  $\text{H}_2$  の觸媒作用の性質は完全に説明されず、爆發限界に對する影響も研究されてゐない。水蒸氣と  $\text{H}_2$  との各々の影響が完全に區別して考察されてゐない。水蒸氣については焰の傳播を限定するもので、燃焼溫度には無關係であるが、 $\text{H}_2$  は燃焼溫度を低下し、燃焼領

域を  $\text{H}_2$  の特性の方へ移動せしめるものである。

Haber<sup>9)</sup> は  $\text{H}_2$  の觸媒作用に對し次の如き機構を提出した。



Semenoff<sup>10)</sup> は焰に於る高温に於ては、三重衝突は起らず二重衝突のみが起ると思はれる故、



であると主張してゐる。かくすれば  $\text{H}_2$  或は  $\text{H}_2\text{O}$  の少量なる程、反應は益々緩徐となる事が豫期されると言ふ。以下 Norrish<sup>10) 11)</sup> の最近の報告につき述べる事とす。

## 〔II〕 實驗 結果

Norrish の實驗結果を綜合すれば大體次の通りである。

(i)  $\text{H}_2\text{-O}_2$  系に於る  $\text{NO}_2$  の場合と同じく  $\text{H}_2$  の濃度には2つの限界濃度が存在する。 $\text{CO-O}_2$  系では爆発は弱く自己傳播の性質がないが、 $\text{H}_2$  の濃度が0.2%以上の時爆発は完全である。

(ii) 爆発は素容積に於る反應熱により斷熱的に温度の上昇する時起る。

(iii) 緩徐反應より爆発への變化は、連鎖分枝の確率を増す如き混合氣體の組成並に温度の變化により決定される。

(iv) 1%以下の濃度の  $\text{H}_2$  の存在で  $\text{H}_2\text{-O}_2$  系の爆発の特性を示し、同じ温度範囲で爆発す。

(v) 上限界壓は容器の大きさにより僅かに影響される。亦不働氣體により、連鎖運搬者が増加する反應が、他の分子の衝突にて防止される事を示す如き影響を受ける。

(vi) 上限界壓以上のものに急激に壓を加へると爆発を起し得。かかる際の急激な壓縮は局部的連鎖分枝がもう一度起るに充分な温度の上昇を惹起すればよい。

(vii) 上限界壓に關し  $\log P$  と  $\frac{1}{T}$  の關係よりの活性化エネルギーは  $\text{H}_2$  及  $\text{D}_2$  が2%以下の濃度の時は、共に約 13,300 cal である。この値は  $2\text{H}_2\text{-O}_2$  系のその約半分にあつてゐる。この事實は分子の兩水素原子間の結合の切れない事を示す。尙  $\text{H}_2$  と  $\text{D}_2$  の場合の上限界壓の比  $\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{D}_2}}\right)$  は約1.4で温度には無關係である。

(viii) 不働氣體の上限界壓への影響は  $\text{CO}_2 > \text{N}_2 > \text{He} > \text{A}$  の順である。爆発を防止するに要する之等の最少分壓の各々間の比は皆一定で次の如く、温度の影響は受けない。  $\frac{P_{\text{A}}}{P_{\text{He}}} = 1.30$ ,  $\frac{P_{\text{A}}}{P_{\text{N}_2}} = 1.38$ ,  $\frac{P_{\text{A}}}{P_{\text{CO}_2}} = 2.44$ 。

(ix) 壓縮の程度の測定より不働氣體の影響をしらべ、これにより初期反應は急激な壓縮による温度の局部的瞬間的上昇により起る事が判明した。

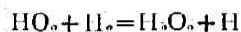
## 〔III〕 反應 機構

$\text{H}_2\text{-O}_2$  系の純物理的數的研究は Kassel & Storch<sup>12)</sup> により爲され、von Elbe & B. Lewis<sup>13)</sup> により完成され、次の如き機構を提出した。

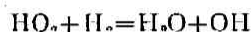




この機構では安定な  $\text{HO}_2$  が相当存在する事になる。燃焼領域に於る低圧の範囲では連鎖を継続する事なしに器壁で  $\text{HO}_2$  は破壊される。高圧部分に於る緩徐反応では次の如き反応で除去される。



或は



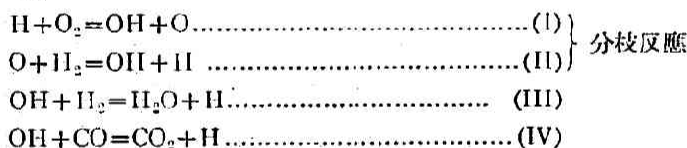
従つて、かかる機構の連鎖運搬者は  $\text{O}$ ,  $\text{II}$ ,  $\text{OH}$  である故、 $\text{CO}$  の存在により唯だ次の2つの反応が可能である。



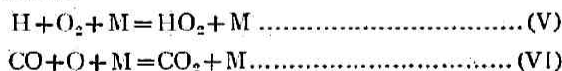
一気圧の氣相に於る二重衝突と三重衝突の比は  $10^3$  の次數なるも、 $\text{H}_2$  の濃度の少なる時は  $\text{II}$  に代りて  $\text{VI}$  の反応は充分に起り得。従つて  $\text{I}$  と  $\text{V}$  及び  $\text{II}$  と  $\text{VI}$  の三重衝突により支配される2つの分離せる連鎖環がある事になる。以上より次の如き機構が  $\text{H}_2$  を含む  $\text{CO}-\text{O}_2$  系の反応に提出される。

(i) 起鎖反應 水素原子として考へられる。最初の活性中心は氣相或は器壁で生ず。この速度を  $n_0$  とす。

(ii) 連鎖



(iii) 連鎖破壊反應



$\text{M}$  は反應系の分子を示し  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  及び不働氣體である。 $\text{HO}_2$  は連鎖を継続する事なく除去される。これより水素原子並に  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CO}_2$  の生成速度を導き出す。

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = n_0 + \left\{ \frac{2k_1}{1 + \frac{k_4[\text{CO}]\text{M}}{k_2[\text{H}_2]}} - k_5\text{M} \right\} [\text{H}_2][\text{O}_2] \dots\dots\dots (\text{A})$$

$$\frac{d}{dt} \{ [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{O}] \} = 2k_1[\text{H}][\text{O}_2] \dots\dots\dots (\text{B})$$

一方 Semenoff<sup>7)</sup>, Norrish<sup>8)</sup> により提出された活性中心の増加に關する一般的の取扱ひは、前章  $\text{H}_2-\text{O}_2$  系の爆発の所で記せし如く、次の式で示される。

$$\frac{dn}{dt} = \theta + \phi n - \delta n^2$$

$\text{NO}_2$  の場合は  $\phi$  がある限界値を越す  $\left( \frac{\theta}{\phi} > 1 \right)$  時爆発が起つたが、多くの連鎖反應の爆発の

條件は  $\phi$  が負より正に移る (この變移は溫度や組成の極めて僅かの變化で急激におこる) 範圍である。この 2 つの形式の内、後者の方が今回の場合によくあてはまる様である。従つて (A) を  $\frac{dn}{dt} = \theta + \phi n$  とし、 $\phi = 0$  の時緩徐反應より爆發に轉移するとすれば、次式がこの條件を示す。

$$2k_1 = k_5 M \left\{ 1 + \frac{k_4 [\text{CO}] M}{k_2 [\text{H}_2]} \right\} \dots\dots\dots (\text{C})$$

今 CO と  $\text{H}_2$  の比が零より無限大まで變すると考ふれば次の 3 つの特別の場合がある。

(i) CO の無き時、(C) は  $2k_1 = k_5 M$  となり、これは von Elbe 等の實驗とよく一致す。

(ii)  $\text{H}_2$  の濃度の少なる時、 $2k_1 = \frac{k_5 k_4 M^2 [\text{CO}]}{k_2 [\text{H}_2]}$

(iii)  $\text{H}_2$  の無き時、 $\phi$  は常に負で爆發は起らぬ事になるが、(C) は  $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  等で水素原子が供給されれば緩徐反應の可能なる事を示す。

#### [IV] 反應機構の考察

##### (a) $\text{H}_2$ の濃度の影響

(C) を書き換へると次の如くなる。

$$[\text{H}_2] = \frac{k_5 k_4 [\text{CO}] M^2}{k_2 (2k_1 - k_5 M)} \dots\dots\dots (\text{F})$$

$k_5 M$ ,  $k_4 M$  は各々三重衝突に含まれる種々の分子に対する衝突の各項の和を示す。即ち次式の如し。

$$k_4 [\text{H}][\text{O}_2] M = [\text{H}][\text{O}_2] \{ Z_{\text{O}_2} [\text{O}_2] + Z_{\text{CO}} [\text{CO}] + Z_{\text{H}_2} [\text{H}] + Z_{\text{X}} [\text{X}] \}$$

X は不働氣體、Z は單位分壓に於る H,  $\text{O}_2$ , X を含む一秒間の三重衝突の数。

今回の實驗に於て組成は  $2\text{CO} + \text{O}_2$  なる故、

$$k_5 M = P \left\{ \frac{1}{3} Z_{\text{O}_2} + \frac{2}{3} Z_{\text{CO}} \right\}$$

$$k_4 M = P \left\{ \frac{1}{3} Z_{\text{O}_2}' + \frac{2}{3} Z_{\text{CO}}' \right\}$$

O や CO が三重衝突に H や  $\text{O}_2$  の代りに含まれないとすれば、

$$Z_{\text{O}_2} = Z_{\text{O}_2}' \quad Z_{\text{CO}} = Z_{\text{CO}}'$$

故に (F) は

$$[\text{H}_2] = \frac{k_7 P^2}{k_1 - k_8 P} \dots\dots\dots (\text{F})$$

となる。

ここに  $k_7$ ,  $k_8$  は溫度、壓力に影響されず、 $k_1$  は大なる溫度係数を有す、 $\frac{k_7}{k_8}$ ,  $\frac{k_7}{k_8}$  を適當に代入すれば、 $\text{H}_2$  の濃度と全壓 P (限界壓) との關係をよく示す。

##### (b) 溫度の影響

$k_1 = k_9 e^{-E/RT}$  とすれば (F) より次式を得。

$$k_9 e^{-E/RT} = k_8 P + k_7 \frac{[\text{CO}]}{[\text{H}_2]} P^2$$

$k_8 P$  を無視すれば ( $\text{H}_2$  の濃度少なる故第二項は大である)

$$\frac{d \log P}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{E}{2R}$$

CO を含まぬ場合は

$$\frac{d \log P}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{E}{R}$$

$\log P$  と  $\frac{1}{T}$  の関係は明かに直線的関係を示す。この傾斜より  $E$  を求むれば 13300 cal となり、 $H_2-O_2$  系に於る 26000 cal (Hinshelwood), 24200 cal (Alyea) と對比してよく一致してゐる。これよりして CO はそれ自身如何なる連鎖分枝反応も生じないが小なる温度係数をもつ反応により連鎖を破壊するものであると言へる。

#### (c) $D_2$ による影響

一般に速度定数  $k$  は次式で示される。

$$k = S \sqrt{2 \pi a^2} \sqrt{\bar{u}_1^2 + \bar{u}_2^2} e^{-E/RT}$$

$H_2$  と  $D_2$  に於ては  $\bar{u}_1^2$  と  $E$  とに變化があるのみである。前記の反応機構に於て大なる温度係数を有する反応は (I) のみである故、 $H$  でも  $D$  でも同じ  $E$  が從つて豫期される。即ち  $H-H$ ,  $D-D$  間の結合の分裂を含まない故で、實驗結果と一致してゐる。

Cook & Bate の  $H_2$  と  $DI$  との反応の研究より、 $HO_2$  と  $DO_2$  の三重衝突の効率と同じであり、(I) と (V) の反応の比は  $H_2$  でも  $D_2$  でも同じであらう。即ち  $\frac{k_1}{k_5}$  は  $H_2$  でも  $D_2$  でも同一であらう。(C) 式より  $M = 2 \frac{k_1}{k_5} \frac{k_a [H_2]}{k_d [CO]}$  となる。 $k_a$  の  $H_2$  と  $D_2$  との差は僅少であらう。 $k_2$  に関しては適當な値がない。(II) に於て  $H_2$  の時を  $k_2$ ,  $D_2$  の時を  $k_2'$  とし、 $H_2$ ,  $D_2$ ,  $O_2$  の質量比を 2, 4, 16 とすれば、上記の  $k$  の一般式よりして、次の如くなる。

$$\frac{k_2}{k_2'} = 1.34 e^{aE/RT}$$

Wynne-Jones の研究によれば次の 2 つの反応に於る自由エネルギーの差は 980 cal である。



大體この程度の活性化エネルギーの差 ( $\Delta E$ ) が  $k_2$  と  $k_2'$  に於て存在すると假定する。上記 (C) 式の變形の各定数をすべて以上の如くあてはめると同じ濃度の  $H_2$  と  $D_2$  を含む  $CO-O_2$  系の上限界圧  $P$ ,  $P'$  の比は次式の如くなり  $\Delta E$  に 980 cal を用ふれば  $\frac{P}{P'}$  は 1.57 となり、大體の一致を示す。

$$\frac{P}{P'} = \sqrt{\frac{k_2}{k_2'}} = 1.158 e^{aE/RT}$$

以上より  $D_2$  と  $H_2$  との比較は (II) の反応に於て説明されると考へられ、この方面より更にこの反応機構は強く支持される。

#### (d) 不働氣體の影響

$H_2$  の濃度の小なる時の爆発限界は前記の如く  $2k_1 k_2 = \frac{k_5 k_a M^2 [CO]}{[H_2]}$  である。 $k_5 M$ ,  $k_a M$  を前記の衝突数  $Z$  で示せば次の如く變形される。

$$2k_1k_2 \frac{[H_2]}{[CO]} = \{Z_{O_2}[O_2] + Z_{CO}[CO] + Z_X[X]\} \{Z_{O_2}'[O_2] + Z_{CO}'[CO] + Z_X'[X]\}$$

$m, m'$  を  $HO_2, CO_2$  の質量,  $m_X$  を第三の分子  $X$  の質量,  $\sigma^2, \sigma'^2$  を (V), (VI) の反応の三重衝突の有効断面積とすれば  $Z_X, Z_X'$  は次の如くなる。

$$Z_X = 2\sigma^2 \sqrt{\left\{ 2\pi RT \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{m_X} \right) \right\}}$$

$$Z_X' = 2\sigma'^2 \sqrt{\left\{ 2\pi RT \left( \frac{1}{m'} + \frac{1}{m_X} \right) \right\}}$$

一つの不働氣體について,  $\sigma$  と  $\sigma'$  の比, 即ち  $Z_X$  と  $Z_X'$  との比は一定と見なされ得。従つて次の如く考へられる。

$$\frac{Z_{He}}{Z_{He}'} = \frac{Z_A}{Z_A'} = \frac{Z_{N_2}}{Z_{N_2}'} = \frac{Z_{CO_2}}{Z_{CO_2}'}$$

これを上記の限界を示す式に代入すれば次の關係を得。

$$Z_{He}[He] = Z_A[A] = Z_{N_2}[N_2] = Z_{CO_2}[CO_2]$$

この關係はよく實驗と一致してゐる。前記の不働氣體の爆発の防止に要する最少分壓の比より  $Z_{He} : Z_A : Z_{N_2} : Z_{CO_2}$  の比が出る。故にこれより更に  $\sigma_{HeHO_2}, \sigma_{AHO_2}, \sigma_{N_2HO_2}, \sigma_{CO_2HO_2}$  間の比が算出し得。この値に對し, Teays の氣體の粘度係數や熱傳導度よりの分子の直徑に關する値よりの計算の結果と大體よく一致してゐる。かく不働氣體の作用の考察により (V), (VI) の反應機構に存在する事が確められたと言へやう。

## 文

## 獻

- |  |   |
|--|---|
| 1) Hinshelwood & Thompson, <i>Proc. Roy. Soc. [A]</i> , 124, 219 (1929).<br>2) Hinshelwood & Williamson, "Reaction between Hydrogen and Oxygen" 82 (1934) (Oxford).<br>3) Norrish & Griffith, <i>Proc. Roy. Soc. [A]</i> , 139, 147 (1933).<br>4) Norrish & Foord, <i>ibid.</i> [A], 152, 196 (1935).<br>5) von Elbe & Lewis, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 59, 2022 (1937).<br>6) Norrish, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 61, 1913 (1938).<br>7) Semenov, <i>Z. phys. Chem. [B]</i> , 28, 54 (1935). | 8) Semenov, "Chemical Kinetics & Chain Reaction" (Oxford) 272 (1935).<br>9) Semenov, <i>ibid.</i> , 277 (1935).<br>10) Norrish & Buckler, <i>Proc. Roy. Soc. [A]</i> , 167, 292 (1938).<br>11) Norrish & Buckler, <i>ibid.</i> [A], 167, 313 (1938).<br>12) Kassel & Strock, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 57, 672 (1935).<br>13) von Elbe & Lewis, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 59, 656 (1937). |
|--|---|